

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0038969 (43) 공개일자 2016년04월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/08 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2014-0131199	(72) 발명자 박수진 서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호 허영정 충청북도 단양군 상진18길 5, 서주빌라 가동 202호	
(22) 출원일자 2014년09월30일 심사청구일자 2014년09월30일	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

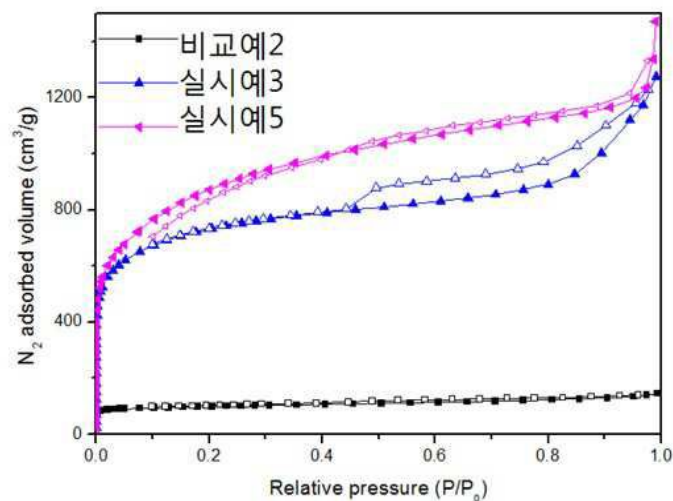
(54) 발명의 명칭 **화학적 활성화를 이용한 왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 화학적 활성화를 이용한 왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소원료로서 왕겨를 사용하여 알칼리 용매 처리 후, 질소분위기에서 열처리 하는 탄화과정을 통해 단순한 공정과정만으로 고 비표면적과 미세기공성을 가지는 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 활성화를 통하여 비표면적과 기공부피가 크게 증가한 활성탄소를 제조할 수 있으며, 기존의 활성탄소 제법보다 단순한 공정과정을 통해 제조되는 활성탄소를 제공함으로써, 기체 흡착이나 저장에 유용한 활성탄소를 다양한 분야에 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 알칼리 수용액을 제조하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계의 알칼리 수용액에 탄소원료를 투입하여 혼합한 후 건조하여 용매를 제거하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에서 건조된 시료를 질소분위기에서 열처리하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계에서 생성된 생성물을 수세하고 건조시키는 단계; 를 포함하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 알칼리 수용액은 증류수 100중량부에 대하여, 에탄올 10 내지 100 중량부를 혼합한 용액에 LiOH, KOH, NaOH을 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 알칼리 수용액과 탄소원료의 비율은 1:1 내지 1:5의 중량비인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계의 열처리에서 활성화온도는 600℃ 내지 1000℃인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계의 열처리에서 활성화 시간은 30분 내지 3시간인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학적 활성화를 이용한 왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소원료로서 왕겨를 사용하여 알칼리 용매 처리 후, 질소분위기에서 열처리 하는 탄화과정을 통해 단순한 공정과정만으로 고 비표면적과 미세기공성을 가지는 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석에너지의 사용량이 현저하게 증가하고 이산화탄소의 배출로 인한 오존층 파괴, 지구온난화, 산성비 등

의 지구환경문제가 대두되면서 청정의 재생에너지원인 수소에너지가 각광받고 있다. 수소에너지를 활용하기 위해서는 수소를 고효율이며 안전하게 저장할 수 있는 기술이 필수적이다. 현재 연구되고 있는 금속수화물이나 액화수소 저장기술, 고압수소기체 저장기술 등은 액화 및 압축에 요구되는 에너지 손실이 매우 크고 상온 폭발성에 대한 안전성이 문제되며, 금속수화물의 경우 무게가 높아 효율적이지 못하다.

[0003] 이러한 이유로 흡착제를 이용한 수소저장이 연구되고 있는데, 대표적인 흡착제인 활성탄소는 경량이며, 재료가 매우 풍부하고, 탄소의 우수한 화학적 안정성, 고강도, 생체친화성 등을 갖추고 있다. 활성탄소의 흡착 능력 향상을 위해서는 비표면적이 크고, 미세기공이 잘 발달 되어 있어야 한다. 이에 대한 다양한 종래 기술이 제시된 바 있으나, 제조공정이 복잡하고 여러 단계에서 고온의 열처리 과정이 수반되기 때문에 많은 에너지가 소요되므로 경제적이지 못하다는 단점이 있다.

[0004] 한편, 관련 종래기술로는 대한민국 등록특허 제10-0259546(커피 폐기물을 재활용한 고품질 활성탄의 제조), 대한민국 등록특허 특1997-0002890(왕겨활성탄의 제조방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자는 탄소원료로서 왕겨를 이용하여 알칼리 용매 처리 후, 질소분위기에서 열처리하는 탄화과정을 통해, 단순한 공정과정만으로 고 비표면적과 미세기공성을 가지는 수소저장용 활성탄소를 제조할 수 있음을 실험적으로 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 결국, 본 발명의 목적은, 왕겨를 알칼리 용매 처리 후, 질소분위기에서 열처리 하는 탄화과정을 통해 활성탄소의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 알칼리 수용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계의 알칼리 수용액에 탄소원료를 투입하여 혼합한 후 건조하여 용매를 제거하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 건조된 시료를 질소분위기에서 열처리하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 생성된 생성물을 수세하고 건조시키는 단계; 를 포함하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

[0008] 상기 (1)단계에서 알칼리 수용액은 증류수 100중량부에 대하여, 에탄올 10 내지 100 중량부를 혼합한 용액에 LiOH, KOH, NaOH을 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 (2)단계에서 알칼리 수용액과 탄소원료의 비율은 1:1 내지 1:5의 중량비인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (3)단계의 열처리에서 활성화온도는 600℃ 내지 1000℃인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 (3)단계의 열처리에서 활성화 시간은 30분 내지 3시간인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 활성화를 통하여 비표면적과 기공부피가 크게 증가한 활성탄소를 제조할 수 있으며, 기존의 활성탄소 제법보다 단순한 공정과정을 통해 제조되는 활성탄소를 제공함으로써, 기체 흡착이나 저장에 유용한 활성탄소를 다양한 분야에 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 질소 흡탈착 등온선이다.

도 2는 본 발명에 따른 왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 수소 흡착 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 (1) 알칼리 수용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계의 알칼리 수용액에 탄소원료를 투입하여 혼합한 후 건조하여 용매를 제거하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 건조된 시료를 질소분위기에서 열처리하는 단계;

(4) 상기 (3)단계에서 생성된 생성물을 수세하고 건조시키는 단계; 를 포함하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

- [0016] 상기 (1)단계에서 알칼리 수용액은 증류수 100중량부에 대하여, 에탄올 10 내지 100 중량부를 혼합한 용액에 LiOH, KOH, NaOH을 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 (2)단계에서 알칼리 수용액과 탄소원료의 비율은 1:1 내지 1:5의 중량비인 것을 특징으로 한다. 알칼리 수용액에 대하여 탄소원료의 비율이 1중량비 미만이면 과다한 활성화 반응으로 인해 기공벽이 파괴되어 기공도가 오히려 감소되고, 알칼리 수용액에 대하여 탄소원료의 비율이 5중량비를 초과하는 경우 화학적 활성화가 불완전하게 일어나 기공생성이 적어진다.
- [0018] 여기에서 탄소원료로는 벼도정시 부산물로 발생하는 왕겨(벼껍질)를 이용하였는데, 왕겨의 화학적 조성에는 탄소성분의 함량이 30~40%로 높은 비율을 차지하고 있어 활성탄소의 원료 물질로 적합하다. 또한 폐기물로 처리되던 왕겨를 부가가치가 높은 고품질의 활성탄소로 재사용 할 수 있는 효과를 제공한다.
- [0019] 상기 (3)단계의 열처리에서는 분당 1℃ 내지 10℃로 승온시키고, 활성화온도는 600℃ 내지 1000℃ 으로 하며, 활성화 시간은 30분 내지 3시간인 것을 특징으로 한다. 이 과정에서 탄소원료는 탄화되는데, 이 탄화과정은 활성탄소의 제조에 있어서 활성탄소의 기본구조를 이루는 열분해 단계이다. 상기 활성화 온도가 600℃ 미만이면, 활성화 반응속도가 느려 활성화 시간이 과다하게 소요되고, 1000℃를 초과하는 경우에는 과도한 활성화 반응으로 인해 공정의 제어가 어려워지고, 기공벽이 파괴되어 기공도가 감소하며 활성탄의 기계적 강도가 감소하는 문제가 발생한다. 즉, 활성화 온도는 제조된 활성탄의 기공도에 큰 영향을 주는 요인이므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 (3)단계에서 탄화과정을 거친 탄화물은 30분 내지 3시간 동안 수세하며, 70 ℃ 내지 90℃에서 12 내지 72 시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0022] **실시예 1.**
- [0023] 왕겨를 출발물질로 하여 에탄올 50ml, 증류수 50ml로 혼합되어 있는 용매에 KOH 2g 을 용해시키고 왕겨 2g를 넣어 80 ℃에서 24시간 동안 교반하여 용매를 모두 제거하였다.
- [0024] 이렇게 얻은 시료를 질소 분위기에서 분당 2℃로 승온하여 800 ℃에서 30분간 유지하였다. 탄화된 시료를 증류수를 이용해 pH를 7 내지 8에 도달할 때까지 수세한다. 이후 증류수를 제거한 후, 80℃의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다.
- [0025] **실시예 2.**
- [0026] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 2g을 사용하여 용매를 제조하고 분당 5℃로 승온시킨 후 600℃에서 1시간 동안 유지하였다.
- [0027] **실시예 3.**
- [0028] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 900℃에서 1시간 동안 유지하였다.
- [0029] **실시예 4.**
- [0030] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 2g을 사용하여 용매를 제조하고 분당 5℃로 승온시켜 700℃에서 2시간 동안 유지하였다.
- [0031] **실시예 5.**
- [0032] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, KOH 4g을 사용하고 용매를 제조하고 900℃에서 1시간 동안 유지하였다.
- [0033] **실시예 6.**
- [0034] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 4g을 사용하여 용매를 제조하고 분당 5℃로 승온시켜 800℃에서 2시간 동안 유지하였다.

- [0035] 실시예 7.
- [0036] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 2g 과 KOH 2g 을 혼합하여 용매를 제조하고 700℃에서 30분 간 유지하였다.
- [0037] 실시예 8.
- [0038] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 2g 과 KOH 2g 을 혼합하여 용매를 제조하고 분당 5℃로 승온 시켜 800℃에서 1시간 동안 유지하였다.
- [0039] 비교예 1.
- [0040] 순수 왕겨만을 분당 5℃로 승온하여 700℃에서 2시간 동안 탄화시켜 제조한다.
- [0041] 비교예 2.
- [0042] 상기 비교예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 분당 2℃로 승온하여 800℃에서 1시간 동안 탄화시켜 제조한다.
- [0043] 비교예 3.
- [0044] 상기 비교예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 분당 10℃ 승온하여 900℃에서 30분 동안 탄화시켜 제조한다.

표 1

왕겨 기반 활성탄소의 제조방법

실험명	출발 물질	출발 물질 양 (g)	승온속도 (°C/min)	시약의 양(g)	활성화 온도 (°C)	활성화 시간 (h)
실시예 1	왕겨	2	2	2g KOH	800	0.5
실시예 2	왕겨	2	5	2g NaOH	600	1
실시예 3	왕겨	2	2	2g KOH	900	1
실시예 4	왕겨	2	5	2g NaOH	700	2
실시예 5	왕겨	2	2	4g KOH	900	1
실시예 6	왕겨	2	5	4g NaOH	800	2
실시예 7	왕겨	2	2	4g NaOH/KOH	700	0.5
실시예 8	왕겨	2	5	4g NaOH/KOH	800	1
비교예 1	왕겨	2	5	0	700	2
비교예 2	왕겨	2	2	0	800	1
비교예 3	왕겨	2	10	0	900	0.5

- [0045]
- [0046]
- [0047] **측정에 1. 왕겨 기반 활성탄소의 기공구조 특성**
- [0048] 본 발명에 따른 왕겨 기반 활성탄소의 기공구조 특성을 77 K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다.
- [0049] 시료의 전처리에는 200 °C에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하가 될 때까지 약 12 시간 동안 탈기시키고, 질소등온흡착시험 후에는 P/P_0 (P: 부분압력; P_0 : 포화 증기압)이 약 0.05에서 0.25까지 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변환 후 직선의 기울기를 이용하여 BET 비표면적을 구하였다.
- [0050] 또한, 전체 기공부피는 P/P_0 가 0.99인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0051] 측정예 2. 왕겨 기반 활성탄소의 수소저장 용량

[0052] 본 발명에 따른 왕겨 기반 활성탄소의 수소저장 용량을 77 K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 고순도 수소 기체를 흡착질로 하여 수소 흡착량을 측정하여 관찰하였다.

[0053] 시료의 전처리에는 200 °C에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하가 될 때까지 약 12 시간 동안 탈기시킨 후, 샘플의 온도가 상온으로 떨어질 때 까지 기다린 후, 수소 흡착량을 측정한다.

표 2

왕겨 기반 수소저장용 활성탄소의 비표면적, 미세기공 부피 및 수소저장용량

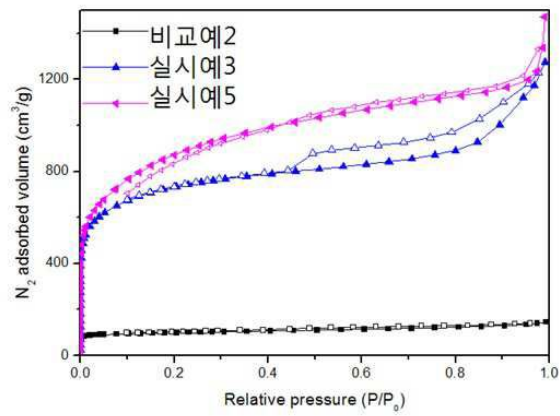
샘플명	비표면적 (m^2g^{-1})	미세기공부피 (cm^3g^{-1})	수소저장용량 (wt.%)
실시예 1	1608	0.5231	1.4
실시예 2	1533	0.4735	1.6
실시예 3	2662	0.7917	2.85
실시예 4	1872	0.5762	1.8
실시예 5	3044	0.7751	2.78
실시예 6	2065	0.6647	1.7
실시예 7	1883	0.3352	1.1
실시예 8	2137	0.5633	1.3
비교예 1	224	0.0826	0.2
비교예 2	374	0.1026	0.4
비교예 3	305	0.0985	0.35

[0054]

[0055] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

